



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11164912 A**(43) Date of publication of application: **22.06.99**

(51) Int. Cl.

**A63B 37/00**  
**A63B 37/04**  
**A63B 45/00**  
**C08L 9/00**(21) Application number: **09348660**(22) Date of filing: **03.12.97**(71) Applicant: **JSR CORP**(72) Inventor: **SONE TAKAO**  
**HATTORI IWAKAZU****(54) RUBBER COMPOSITION FOR SOLID GOLF BALL  
AND SOLID GOLF BALL****(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a solid golf ball having improved carry, durability and ball hitting feel and a rubber compsn. which allows the production of the same.

**SOLUTION:** This compsn. contains 50 to 100 pts.wt. component (a), polybutadiene rubber having a 1, 4-cis

bond content of 80%, 1, 2-vinyl bond content of 22.0% and a ratio (Mw/Mn) of a weight average mol.wt. (Mw) to a number average mol.wt. (Mn) of 23.5, 50 to 0 pts.wt. component (b), diene base rubber exclusive of the component (a) (where the total amt. of the component (a) and the component (b) is specified to 100 pts.wt.), 10 to 50 pts.wt. crosslinkable monomer, 20 to 80 pts.wt. inorg. filler and an effective amt. of an org. peroxide.

**COPYRIGHT: (C)1999,JPO**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-164912

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月22日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

A 6 3 B 37/00  
37/04  
45/00  
C 0 8 L 9/00

A 6 3 B 37/00 L  
37/04  
45/00 B  
C 0 8 L 9/00

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平9-348660

(22) 出願日

平成9年(1997)12月3日

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 曾根 卓男

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 服部 岩和

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(54) 【発明の名称】 ソリッドゴルフボール用ゴム組成物およびソリッドゴルフボール

(57) 【要約】

【課題】 飛距離、耐久性および打球感が向上した、ソリッドゴルフボールおよびそれを製造し得るゴム組成物を提供すること。

【解決手段】 (a) 1, 4-シス結合含量が80%以上、1, 2-ビニル結合含量が2.0%以下、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が3.5以下のポリブタジエンゴム50~100重量部、(b) 上記(a)成分以外のジエン系ゴム50~0重量部(ここで、(a)成分と(b)成分の合計量は100重量部である)、(c) 架橋性モノマー10~50重量部、(d) 無機充填材20~80重量部、および(e) 有効量の有機過酸化物、を含有するソリッドゴルフボール用ゴム組成物およびこのゴム組成物から製造されるソリッドゴルフボールが提供される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 1, 4-シス結合含量が80%以上、1, 2-ビニル結合含量が2.0%以下、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が3.5以下のポリブタジエンゴム50~100重量部、(b)上記(a)成分以外のジエン系ゴム50~0重量部(ここで、(a)成分と(b)成分の合計量は100重量部である)、(c)架橋性モノマー10~50重量部、(d)無機充填材20~80重量部、および(e)有効量の有機過酸化物、を含有することを特徴とするソリッドゴルフボール用ゴム組成物。

【請求項2】 (a)成分が、希土類元素系触媒を用いて重合して得られるポリブタジエンゴムであることを特徴とする請求項1に記載のゴム組成物。

【請求項3】 (a)成分が、希土類元素系触媒を用いて重合し、引き続き末端変性剤を反応させて得られる変性ポリブタジエンゴムであることを特徴とする請求項1に記載のゴム組成物。

【請求項4】 ソリッドゴルフボールのゴム質の一部または全部が、請求項1~3のいずれかに記載のゴム組成物を、架橋、成形したものであることを特徴とするソリッドゴルフボール。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ソリッドゴルフボール用ゴム組成物およびソリッドゴルフボールに関する。さらに詳しくは、打球感が良好で、飛距離が大きく、かつ耐久性に優れたソリッドゴルフボールを与えるゴム組成物および該組成物から得られるソリッドゴルフボールに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ソリッドゴルフボールは、ゴム組成物を一体成形した架橋物からなるワンピースソリッドゴルフボール、更には1~3層構造の硬質のゴム組成物の架橋物からなるソリッドコアにカバーを被覆したツーピースソリッドゴルフボール、スリーピースソリッドゴルフボール、フォアピースソリッドゴルフボールなどのマルチピースソリッドゴルフボールがある。

【0003】これらのソリッドゴルフボールのうち、マルチピースソリッドゴルフボールは、特に飛距離が優れていることから、近年はラウンド用ゴルフボールの主流を占めている。しかし、このマルチピースソリッドゴルフボールは、従来用いられていた糸巻きゴルフボールに比べて、打球感が硬いという欠点を有している。そこで、コアを軟らかくし、しかも中心に近づくほど軟らかくすることにより、打撃時のつぶれを大きくしてマルチピースソリッドゴルフボールの打球感を向上させることが試みられている。しかし、コアを軟らかくすることによって、耐久性と反発性能(飛距離)が低下する。したがって、打球感が良好で、飛距離が大きく、かつ耐

久性の優れたマルチピースソリッドゴルフボールの出現が望まれている。

【0004】一方、ワンピースソリッドゴルフボールは、主として練習場向けのゴルフボールとして用いられているが、繰り返し打撃によって割れや欠けが発生しやすいため、それらの発生をできるかぎり防止することができるよう、優れた耐久性が要求される。更に、ゴルフ練習者からは、打球感も良好であることが要求されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、飛距離、耐久性および打球感が向上した、マルチピースソリッドゴルフボールを与え得るゴム組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、耐久性および打球感が向上したモノピースソリッドゴルフボールを与え得るゴム組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、飛距離、耐久性および打球感が向上した、マルチピースソリッドゴルフボールを提供することにある。本発明のさらなる他の目的は、耐久性および打球感が向上したモノピースソリッドゴルフボールを提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、下記のソリッドゴルフボール用ゴム組成物およびソリッドゴルフボールが提供されて、本発明の上記目的が達成される。

【1】(a) 1, 4-シス結合含量が80%以上、1, 2-ビニル結合含量が2.0%以下、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が3.5以下のポリブタジエンゴム50~100重量部、(b)上記(a)成分以外のジエン系ゴム50~0重量部(ここで、(a)成分と(b)成分の合計量は100重量部である)、(c)架橋性モノマー10~50重量部、(d)無機充填材20~80重量部、および(e)有効量の有機過酸化物、を含有することを特徴とするソリッドゴルフボール用ゴム組成物。

【2】(a)成分が、希土類元素系触媒を用いて重合して得られるポリブタジエンゴムであることを特徴とする上記【1】に記載のゴム組成物。

【3】(a)成分が、希土類元素系触媒を用いて重合し、引き続き末端変性剤を反応させて得られる変性ポリブタジエンゴムであることを特徴とする上記【1】に記載のゴム組成物。

【4】ソリッドゴルフボールのゴム質の一部または全部が、上記【1】~【3】のいずれかに記載のゴム組成物を、架橋、成形したものであることを特徴とするソリッドゴルフボール。

以下本発明を詳述するが、それにより本発明の別の目的、利点および効果が明らかとなるであろう。

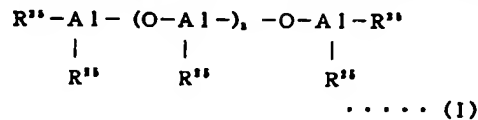
## 【0007】

【発明の実施の形態】まず、本発明のソリッドゴルフボ

ール用ゴム組成物（以下、単に「ゴム組成物」ともいう）の（a）成分について説明する。上述したように、（a）成分であるポリブタジエンゴムは、1, 4-シス結合含量（シス含量）が80%以上、好ましくは90%以上、1, 2-ビニル結合含量（ビニル含量）が2.0%以下、好ましくは1.5%以下、重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）との比（Mw/Mn）が3.5以下、好ましくは3.0以下である。また、（a）成分のムーニー粘度は、ML1+4（100℃）は、20~140、特に30~100が好ましい。

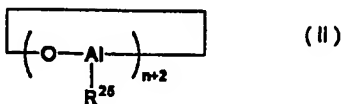
【0008】本発明のゴム組成物が、主たるゴム成分として、1, 4-シス結合が大部分を占め、しかも分子量分布の狭いポリブタジエンゴムを含有することにより、本発明のゴム組成物の架橋成形体から構成されるゴム質を有するソリッドゴルフボールは、飛距離が大きく、打球感および耐久性に優れた結果となる。

【0009】上記（a）ポリブタジエンゴムは、希土類元素系触媒の存在下にブタジエンを重合して得ることができる。また、（a）ポリブタジエンゴムは、上記重合に引き続き末端変性剤を反応させて得られる変性ポリブタジエンゴムであってもよい。以下、希土類元素系触媒の存在下にブタジエンを重合して得たポリブタジエンゴムを「（a-1）未変性ポリブタジエンゴム」、上記重合に引き続き末端変性剤を反応させて得られた変性ポ\*



【0011】

【化1】



【0012】（式中、R<sup>2\*</sup>は、炭素数1~20の炭素原子を含む炭化水素基、nは2以上の整数である。）

ハロゲン含有化合物としては、AlX<sub>n</sub>R<sub>3-n</sub>（ここで、Xはハロゲンであり、Rは、炭素数が1~20の炭化水素残基であり、例えばアルキル基、アリール基、アラルキル基であり、nは、1、1.5、2または3である）で示されるアルミニウムハライド；Me<sub>3</sub>SrCl、Me<sub>2</sub>SrCl<sub>2</sub>、MeSrHCl<sub>2</sub>、MeSrCl<sub>3</sub>などのストロンチウムハライド；その他、四塩化ケイ素、四塩化スズ、四塩化チタンなどの金属ハライドが用いられる。ルイス塩基は、ランタン系希土類元素化合物を錯化するのに用いられ。例えばアセチルアセトン、ケントアルコールなどが好適に使用される。なかでも、ランタン系希土類元素化合物としてネオジウム化合物を用いたネオジウム系触媒の使用が、1, 4-シス結合が高含量、1, 2-ビニル結合が低含量のポリブタジエンゴム

\*リブタジエンゴムを「（a-2）変性ポリブタジエンゴム」ともいう。上記（a-1）未変性ポリブタジエンゴムおよび（a-2）変性ポリブタジエンゴムは、1種単独であるいはこれらを組み合わせて用いることができるが、変性ポリブタジエンゴムの使用が保存安定性の点で好ましい。

【0010】ブタジエンの重合に用いられる希土類元素系触媒としては、公知のものを使用することができる。例えばランタン系希土類元素化合物、有機アルミニウム化合物、アルモキサン、ハロゲン含有化合物、必要に応じルイス塩基の組合せよりなる触媒を用いることができる。ランタン系希土類元素化合物としては、原子番号57~71の金属ハロゲン化合物、カルボン酸塩、アルコラート、チオアルコラート、アミド等が用いられる。また、有機アルミニウム化合物としては、AlR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>（ここで、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、およびR<sup>3</sup>は、同一または異なって、それぞれ水素または炭素数1~8の炭化水素残基を表す）で示されるものが用いられる。アルモキサンは、下記式（I）または下記式（II）で示される構造を有する化合物である。また、ファインケミカル、23, (9), 5 (1994)、J. Am. Chem. Soc., 115, 4971 (1993)、J. Am. Chem. Soc., 117, 6465 (1995) で示されるアルモキサンの会合体でもよい。

を優れた重合活性で得られるので好ましいこれらの希土類元素系触媒の具体例は、本願出願人による特願平9-203932号、特願平9-65607号の各明細書に記載されており、用いることができる。

【0013】また、ランタン系希土類元素化合物（La化合物）を用いた希土類元素系触媒の存在下にブタジエンを重合させる場合、シス含量およびMw/Mnを上記範囲とするために、ブタジエン/La化合物は、通常モル比で1000~200万、特に5000~100万とすることが好ましく、また、AlR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>/La化合物は、モル比で1~1000、特に3~500とすることが好ましい。更に、ハロゲン化合物/La化合物は、モル比で0.1~30、特に0.2~15であることが好ましい。ルイス塩基/La化合物は、モル比で0~30、特に1~10とすることが好ましい。重合にあたっては、溶媒を使用しても、溶媒を使用せずにバルク重合あるいは気相重合してもよい。重合温度は通常-30℃~150℃、好ましくは10~100℃である。

【0014】（a-2）変性ポリブタジエンゴムは、上記の重合に引き続き、ポリマーの活性末端に末端変性剤を反応させることにより得られる。末端変性剤は、それ

自体公知であり、例えば下記 (E) ~ (J) に記載した化合物を挙げることができる。

【0015】 (E)  $R_n^4 M' X_{4-n}$ 、 $M' X_4$ 、 $M' X_3$ 、 $R_n^4 M' (-R^5-COOR^6)_{4-n}$  または  $R_n^4 M' (-R^5-COR^6)_{4-n}$  (式中、 $R^4$  および  $R^5$  は、同一または異なり、炭素数 1~20 の炭素原子を含む炭化水素基、 $R^6$  は炭素数 1~20 の炭素原子を含む炭化水素基であり、側鎖にカルボニル基またはエステル基を含んでいてもよく、 $M'$  はスズ原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子またはリン原子、 $X$  はハロゲン原子、 $n$  は 0~3 の整数である) に対応するハロゲン化有機金属化合物、ハロゲン化金属化合物または有機金属化合物。

【0016】 (F) 分子中に、 $Y=C=Z$  結合 (式中、 $Y$  は炭素原子、酸素原子、チッ素原子またはイオウ原子、 $Z$  は酸素原子、チッ素原子またはイオウ原子である) を含有するヘテロクムレン化合物。

【0017】 (G) 分子中に

【0018】

【化2】



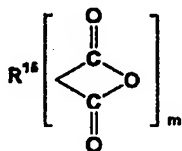
【0019】 結合 (式中、 $Y$  は、酸素原子、チッ素原子またはイオウ原子である) を含有するヘテロ 3 員環化合物。

【0020】 (H) ハロゲン化イソシアノ化合物。

【0021】 (I)  $R^7-(COOH)_m$ 、 $R^8(COX)_m$ 、 $R^9-(COO-R^{10})$ 、 $R^{11}-OCOO-R^{12}$ 、 $R^{13}-(COOCO-R^{14})_m$ 、または

【0022】

【化3】

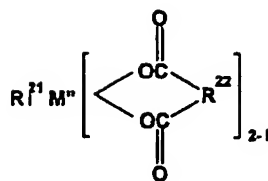


【0023】 (式中、 $R^7 \sim R^{15}$  は、同一または異なり、炭素数 1~50 の炭素原子を含む炭化水素基、 $X$  はハロゲン原子、 $m$  は 1~5 の整数である) に対応するカルボン酸、酸ハロゲン化物、エステル化合物、炭酸エステル化合物または酸無水物。

【0024】 (J)  $R^{16}_1 M'' (OCOR^{17})_{4-1}$ 、 $R^{18}_1 M'' (OCO-R^{19}-COOR^{20})_{4-1}$ 、または

【0025】

【化4】



【0026】 (式中、 $R^{16} \sim R^{22}$  は、同一または異なり、炭素数 1~20 の炭素原子を含む炭化水素基、 $M''$  はスズ原子、ケイ素原子またはゲルマニウム原子、 $1$  は 0~3 の整数である) に対応するカルボン酸の金属塩。

【0027】 以上の (E) ~ (J) に示される末端変性剤の具体例は、本願出願人による特願平 9-203932 号、特願平 9-65607 号の各明細書に記載されている。

【0028】 上記末端変性剤による変性の反応方法は、それ自体公知の方法を用いることができる。例えば本願出願人による特願平 9-65607 号明細書に記載されている方法、特開平 7-268132 号公報に記載されている方法などを採用することができる。

【0029】 次に (b) 成分である上記 (a) 成分以外のジエン系ゴムについて説明する。(b) 成分は、本発明のゴム組成物の必須の成分ではなく、本発明の目的の達成を損なわない範囲で、所望により配合される成分である。(b) 成分の具体例としては、シス含量が 80% 未満の、あるいは  $M_w/M_n$  が 3.5 を越える未変性または変性ポリブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム (SBR)、天然ゴム、合成ポリイソプレンゴム、エチレンプロピレンジエンゴム (EPDM) などを挙げることができる。これらは 1 種単独でまたは 2 種以上を組み合わせ使用することができる。

【0030】 次に、(c) 成分である架橋性モノマーについて説明する。この (c) 架橋性モノマーは、ラジカル開始剤として機能する下記 (e) 有機過酸化物が分解して発生するラジカルにより重合すると共に、上記 (a) 成分および (b) 成分の架橋を促進するように作用する。本発明のゴム組成物に配合される架橋性モノマーは、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸の 1 価または 2 価の金属塩、であることが好ましく、その具体例として下記のものを挙げることができる。

(i) アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、ソルビン酸、チグリン酸、ケイヒ酸、およびアコニット酸。これらは、1 種単独でまたは 2 種以上を組み合わせ使用することができる。

(ii) 上記 (i) の不飽和酸の  $Zn$ 、 $Ca$ 、 $Mg$ 、 $Ba$ 、および  $Na$  の各塩。これらは、1 種単独でまたは 2 種以上を組み合わせ使用することができる。

また、上記 (i) の不飽和酸と上記 (ii) の金属塩とは、組み合わせ使用することができる。なお、上記  $\alpha$ 、

$\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩は、そのまま基材ゴムなどと混合する通常の方法以外に、あらかじめ酸化亜鉛などの金属酸化物を練り混んだゴム組成物中にアクリル酸、メタクリル酸などの $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸を添加し練り混んでゴム組成物中で $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸と金属酸化物とを反応させて、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩としたものであってもよい。(c)架橋性モノマーは、1種単独または2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0031】次に、(d)成分である無機充填材について説明する。この(d)無機充填材は、架橋ゴムを補強して強度を向上すると共に、配合量によりソリッドゴルフボールの重さを調整することができる。無機充填材としては、具体的に、酸化亜鉛、硫酸バリウム、シリカ、アルミナ、硫酸アルミニウム、炭酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウムなどを挙げることが\*

- |                                 |                         |
|---------------------------------|-------------------------|
| (a) 未変性または変性ポリブタジエンゴム           | 50~100重量部、好ましくは50~90重量部 |
| (b) 上記(a)成分以外のジエン系ゴム            | 50~0重量部、好ましくは50~10重量部   |
| ここで、(a)成分と(b)成分との合計量は100重量部である。 |                         |
| (c) 架橋性モノマー                     | 10~50重量部、好ましくは10~40重量部  |
| (d) 無機充填材                       | 20~80重量部、好ましくは20~70重量部  |
| (e) 有機過酸化物部                     | 好ましくは、0.1~6重量部          |

#### 量

【0034】(a)~(e)成分の含有割合が上記の範囲にあることにより、本発明のゴム組成物から、飛距離、耐久性および打球感に優れるソリッドゴルフボールが得られる。

【0035】本発明のゴム組成物には、上記(a)~(e)成分の他に、所望により、酸化亜鉛などの架橋助剤；ステアリン酸などの滑剤；酸化防止剤などを配合してもよい。

【0036】本発明のゴム組成物から、架橋、成形されて製造されるソリッドゴルフボールの代表例を図面を参照しつつ説明する。図1は、ワンピースソリッドゴルフボールを示す概略断面図であり、図1中、1は本体部分で、1aはディンプルである。本体部分1は、ゴム質（すなわち、本発明のゴム組成物の架橋成形体からなるゴム質）により構成されている。

【0037】図2は、ツーピースソリッドゴルフボールを示す概略断面図である。11はコア、12はカバーであり、このカバー12は上記コア11を被覆している。そして、12aはディンプルである。コア11はゴム質から構成されている。

\*できる。なかでも、酸化亜鉛、硫酸バリウム、シリカの使用が好ましい。これらの無機充填材は、1種単独または2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0032】次に(e)成分である有機過酸化物について説明する。本発明のゴム組成物に配合される有機過酸化物は、(a)成分および(b)成分からなるゴム成分、ならびに(c)架橋性モノマーの、架橋反応、グラフト反応、重合反応などの開始剤として作用する。有機過酸化物の好適な具体例として、例えばジクミルパーオキサイド、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、1,3-ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼンなどが挙げられる。

【0033】本発明のゴム組成物に含有される上記成分(a)~(e)の量割合は、以下のとおりである。

より好ましくは0.2~5重量部

【0038】図3は、スリーピースソリッドゴルフボールを示す概略断面図であり、21は内層コア、22は外層コアで、23はカバーであり、23aはディンプルである。このスリーピースソリッドゴルフボールでは、内層コア21と外層コア22とでソリッドコアを構成している。上記内層コア21あるいは外層コア22が、または内層コア21と外層コア22の両方がゴム質により構成されている。またスリーピースソリッドゴルフボールの外層コア22の密度は、内層コア21のそれよりも大であることが飛距離、回転数保持性の点で好ましい。例えば外層コア22に $W_2O_5$ などの比重の大きい充填材を配合し、内層コア21に $ZnO_2$ などの比重の小さい充填材を配合することにより上記のようにすることができる。

【0039】次に、本発明のゴム組成物を用いて、ソリッドゴルフボールを製造する方法を説明する。まず、ワンピースソリッドゴルフボールの本体部分、ツーピースソリッドゴルフボールのコアおよびスリーピースソリッドゴルフボールの内層コアは、それぞれに応じ、本発明のゴム組成物を所定の金型に入れ、プレスにより

架橋成形される。架橋条件としては、130～180℃の温度で、10～50分間であることが好ましい。この架橋成形時の温度は、2段階以上変えてもよい。スリーピースソリッドゴルフボールでは、上記のようにして得られた内層コアの外側に外層コア用ゴム組成物を所望の厚みにシート状にしたものを貼りつけてプレスで架橋成形することによって2層構造のソリッドコアを形成することができる。なお、スリーピースソリッドゴルフボールでは、内層コアおよび外層コアのそれぞれに用いられるゴム組成物の少なくともいずれかが本発明のゴム組成物であればよいが、両者とも本発明のゴム組成物であることが好ましい。

【0040】ツーピースソリッドゴルフボールおよびスリーピースソリッドゴルフボールのカバーは、アイオノマー樹脂などを主材とする樹脂成分に、必要に応じて二酸化チタンなどの無機白色顔料、光安定剤などの添加剤を適宜配合したカバー用組成物を上記コアに被覆することによって形成される。被覆にあたっては、通常インジェクション成形法が採用されるが、これに制限されない。

【0041】また、ワンピースソリッドゴルフボールにおいては本体部分の成形時に、ツーピースソリッドゴルフボールやスリーピースソリッドゴルフボールにおいてはカバーの成形時に、必要に応じて、所望のディンプルが形成される。

【0042】フォーピースソリッドゴルフボールも、スリーピースソリッドゴルフボールと同様にして、本発明のゴム組成物から製造することができる。

【0043】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲は実施例に制限されるものではない。

【0044】〔変性または未変性ポリブタジエンゴムの合成例〕

合成例1 (変性ポリブタジエンゴム (A) (HPB (A) )の合成)

窒素置換した内容積5Lのオートクレーブに、窒素下シクロヘキサン2.5kg、1, 3-ブタジエン300gを仕込んだ。これらに、あらかじめオクタン酸ネオジム(0.18mmol)およびアセチルアセトン(0.37mmol)を含んだシクロヘキサン溶液、メチルアルモキシラン(18.5mmol)のトルエン溶液、水素化ジイソブチルアルミニウム(3.9mmol)のシクロヘキサン溶液および塩化ジエチルアルミニウム(0.370mmol)のシクロヘキサン溶液を混合し、ネオジムの5倍量の1, 3-ブタジエンと25℃で30分間反応熟成させた触媒を仕込み、50℃で30分間重合を行った。1, 3-ブタジエンの反応転化率は、ほぼ100%であった。次いで、重合溶液の温度を50℃に保ち、ジオクチルスズビスオクチルマレート(5.40mmol)を添加した。その後、30分間放置し、2, 4-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール1.5gを含むメタノール溶液を添加し、重合停止後、スチームストリッピングにより脱溶媒し、110℃のロールで乾燥し、重合体を得た。この重合体のムーニー粘度(ML1+4、100℃)は45、シス-1, 4-結合含量は97.8%、1, 2-ビニル結合含量は1.0%、Mw/Mnは2.1であった。

【0045】上記合成例1とほぼ同様な方法で、変性ポリブタジエンゴム(B) (HPB(B))、変性ポリブタジエンゴム(C) (HPB(C))、および変性ポリブタジエンゴム(E) (HPB(E))を合成した。使用した末端変性剤を表1に示す。また合成例1において、末端変性剤を使用しないこと以外は、ほぼ同様な方法で未変性ポリブタジエンゴム(D) (PB(D))を合成した。なお、上記HPB(E)は、Mw/Mnが5.1と大きく、比較の変性ポリブタジエンゴムである。これらの変性、未変性ポリブタジエンゴムの物性を表1に示す。

【0046】

【表1】

ポリブタジ エンゴム	HPB (A)	HPB (B)	HPB (C)	PB (D)	HPB (E)	BR11
重合条件						
重合触媒	Nd系	Nd系	Nd系	Nd系	Nd系	Ni系
変性剤	Sn	Sn	MDI	未変性	Sn	未変性
物性						
A-粘度	4.6	4.4	4.7	4.5	4.6	4.3
シス含量	97.8	97.1	97.5	97.6	97.4	96
ビニル含量	1	1.1	0.9	1	1.2	2.5
Mw/Mn	2.1	2.7	3.3	2.8	5.1	4.7

BR11: 日本合成ゴム社製

Sn: ジオクチルスズビスオクチルマレート

MDI: ポリメリックタイプのジフェニルメタンジイソシアナート

【0047】(実施例1～8および比較例1～3) 上記表1に示す各種ポリブタジエンを用い、該ポリブタジエンを下記表2に示す配合で、ジアクリル酸亜鉛、酸化亜鉛、ジクミルパーオキシドおよび酸化防止剤をロール\*

\*で混練し、得られたゴム組成物を150℃で30分間加圧架橋成形して、直径3.8.5mmのコアを得た。

【0048】

【表2】

	実施例								比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3
ポリブタジエンゴム											
HPB (A)	100	60									
HPB (B)			100	60							
HPB (C)					100	60					
PB (D)							100	60			
HPB (E)									100	60	
BR11				40		40		40		40	100
ジアクリル酸亜鉛	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
酸化亜鉛	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22
ジクミルパーオキシド	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
酸化防止剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

酸化防止剤: ヨシノックス 425 (商品名、吉富製薬社製)

【0049】次に、得られたコアにアイオノマー樹脂(商品名: サーリン、デュポン社製) 100重量部と二酸化チタン2重量部との混合物からなるカバー用組成物をインジェクション成形法で被覆してカバーを形成し、外径42.7mmのツーピースソリッドゴルフボールを作製した。なお、比較例1および2のゴルフボールは、ポリブタジエンゴムとして、ネオジウム系触媒を用いて重合し、且つ末端変性剤で変性して得られたものであるが、Mw/Mn=5.1と分子量分布が広い変性ポリブタジエンゴム(E) (HPB(E))を用いて作成したものである。比較例3は、従来の標準的なツーピースソリッドゴルフボールである。

【0050】得られたツーピースソリッドゴルフボールについて、その重量、コンプレッション(PGA表示)、ボール初速、飛距離およびハンマリング耐久性を測定した。その結果を表3に示す。また、得られたゴルフボールをトッププロ10人によりウッド1番クラブで実打して、その打球感を調べた。その結果も表3に併せて示す。

【0051】上記ボール初速、飛距離およびハンマリング耐久性の測定方法ならびに打球感の評価方法は次に示す通りである。

(1) ボール初速: ツルテンパー社製スイングロボットにウッド1番クラブを取り付け、ボールをヘッドスビ



ード45 m/秒で打撃し、その時のボール初速 (m/秒) を測定した。

(2) 飛距離：ツルーテンパー社製スイングロボットにウッド1番クラブを取り付け、ボールをヘッドスピード45m/秒で打撃した時のボールの落下点までの距離(ヤード)を測定した。

(3) ハンマリング耐久性：ボールを45m/秒の速度で衝突板に繰り返し衝突させ、ボールが破壊するまでの衝突回数を調べ、比較例3のボールが破壊するまでの回数を100とした指数で示した。

(4) 打球感の評価方法：トッププロ10人による実打テストで評価した。打球感の評価にあたっては、従来の\*

\* 標準的なツーピースソリッドゴルフボールである比較例  
3のボールを比較の対象として打球感を評価した。

評価基準は次の通りであり、評価結果を表中表示する際も同様の記号で表示するが、その場合は評価にあたった10人のうち8人以上が同じ評価を下したことを示している。

**評估基準：**

○： 比較例3のボールより打球感がソフトで良い。

△： 比較例3のボールと打球感が同等である。

×： 比較例3のボールより打球感が硬くて悪い。

**【0052】**

【表 3】

[illegible]

\*比較例3を100とした指數

【0053】表3に示されるの結果から、実施例1～8のボールは、比較例1～2のボールに比べて、飛距離が大きく、かつ耐久性が優れており、しかも従来の標準的ツーピースソリッドゴルフボールである比較例3のボールに比べて、打球感が良好であった。

【0054】（実施例9～16および比較例4～6）表4に示す配合の配合材料をニーダーおよびロールで混練してゴム組成物を調製し、得られたゴム組成物を金型に充填して168℃で25分間加圧架橋成形して、外径42.7mmの一体成形の架橋成形体からなるワンピース※

※ソリッドゴルフボールを作製した。なお、比較例4および5のゴルフボールは、ポリブタジエンゴムとして、ネオジウム系触媒を用いて重合し、且つ末端変性剤で変性して得られたものではあるが、 $M_w/M_n=5.1$ と分子量分布が広い変性ポリブタジエンゴム(E)(HPB(E))を用いて作成したものである。比較例6は、従来の標準的なワンピースソリッドゴルフボールである。

【0055】

【表4】

[illegible]

【0056】得られたワンピースソリッドゴルフボールについて、上記実施例1と同様に、重量、コンプレッション（PGA）、ボール初速、飛距離（キャリー）、ハンマリング耐久性を測定し、打球感を評価した。その結果を表5に示す。ただし、打球感の評価にあたっては、\*

\*従来の標準的ワンピースソリッドゴルフボールである比較例6のボールを比較の対象とした。

【0057】

【表5】

	実 施 例								比 較 例		
	9	10	11	12	13	14	15	16	4	5	6
重量 (g)	45.6	45.4	45.5	45.6	45.5	45.4	45.4	45.6	45.6	45.5	45.4
コンプレッション (PGA)	81	80	81	80	81	81	81	80	78	80	90
ボール初速 (m/秒)	63.3	63	62.5	62.1	62.4	62.1	61.7	61.3	60.8	60.5	60
飛距離 (ヤード)	222	221	219	217	218	217	216	215	213	212	210
ハンマリング耐久性 *	152	147	144	141	144	140	136	131	119	114	100
打球感	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	-

\*比較例6を100とした指数

【0058】表5に示された結果から明らかなように、これらのワンピースソリッドゴルフボールにおいても、実施例9～16のゴルフボールは、比較例4、5のゴルフボールに比べて、飛距離が大きく、且つ耐久性が優れ、しかも従来の標準的ワンピースソリッドゴルフボールである比較例6のゴルフボールに比べて、打球感が良好であった。

【0059】

【発明の効果】本発明のソリッドゴルフボールは、打球感が良好で、飛距離が大きく、且つ耐久性に優れている。

【図面の簡単な説明】

【図1】 ワンピースソリッドゴルフボールの一例を示

す概略断面図である。

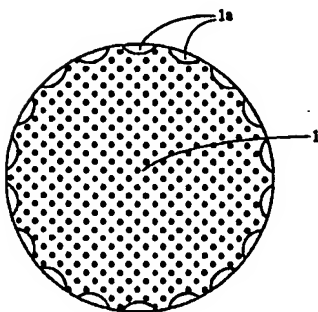
【図2】 ツーピースソリッドゴルフボールの一例を示す概略断面図である。

20 【図3】 スリーピースソリッドゴルフボールの一例を示す概略断面図である。

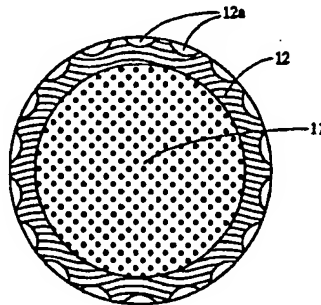
【符号の説明】

1	本体部分
1 a、1 2 a、2 3 a	デインブル
1 1	コア
2 1	内層コア
2 2	外層コア
1 2、2 3	カバー

【図1】



【図2】



【図3】

